

Partial Translation

(11) Publication number : S63-34917 A
(43) Date of publication: 15 February 1988

(51) Int. Cl. H01G 4/12
1/005
1/01

The number of invention: 2

(21) Patent application number: S61-178547

(22) Filing date: 29 July 1986

(71) Applicant: SHOWA DENKO K.K.

of 13-9, Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku, TOKYO

(72) Inventor: Kazumi NAITO

c/o CORPORATE R/D CENTER, SHOWA DENKO K.K.,
2-24-25, Tamagawa, Ota-ku, TOKYO

(74) Agents: Masatake SHIGA, et al.

(54) Title of Invention: Capacitor

[SCOPE OF CLAIM]

[CLAIM 1] A capacitor, comprising one electrode made of a metal foil or metal bar having fine pores on its surface, a dielectric layer consisting of perovskite compound which is provided inside of the pores or over the pore surface and the other electrode made of a semiconductor layer formed on the dielectric layer.

[CLAIM 2] The capacitor, comprising one electrode made of a sintered metal, a dielectric layer consisting of perovskite compound which is provided inside of the space of the sintered metal or over the surface of the sintered metal and the other electrode made of a semiconductor layer formed on the dielectric layer.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-34917

⑪ Int.Cl.⁴

H 01 G 4/12
1/005
1/01

識別記号

庁内整理番号

7435-5E
6751-5E
6751-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 コンデンサ

⑮ 特 願 昭61-178547

⑯ 出 願 昭61(1986)7月29日

⑰ 発 明 者 内 藤 一 美 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 表面に細孔を有する金属箔または金属棒を一方の電極とし、該細孔内面および表面に拾って設けたペロブスカイト型化合物層を誘電体層とし、該誘電体層上に設けた半導体層を他方の電極とすることを特徴とするコンデンサ。

(2) 焼結金属を一方の電極とし、該焼結金属の空間部内面および表面に拾って設けたペロブスカイト型化合物層を誘電体層とし、該誘電体層上に設けた半導体層を他方の電極とすることを特徴とするコンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ペロブスカイト型化合物層を誘電体とした高容量のコンデンサに関する。

(従来の技術)

従来、セラミックコンデンサは、銀、パラジウム系の電極間にペロブスカイト型化合物からなるセラミックスの誘電体をはさみこんで形成され、また、電解コンデンサは、弁作用金属の箔、棒、焼結体等の表面に設けた酸化皮膜を誘電体として形成されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、セラミックコンデンサは、誘電体層の厚みを極端に減少することができないため、同体積で比較した場合、電解コンデンサより低容量であり、また、高容量にすれば高価なものとなる。また、電解コンデンサは、電解液を使用した場合、高周波数性能がセラミックコンデンサより悪く、固体電解質を使用した場合、セラミックコンデンサより耐電圧が低いものとなり、さらに極性があるために、ある種の用途には適さないという不都合がある。

本発明者等は、上記の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、表面に細孔を設けたり、或は空間部を設けたりして、表面積を大きくした金属箔、

金属棒、或は金属焼結体等をコンデンサに用いると優れた特性が得られることを発見した。

本発明は上記発見に基づいて完成されたもので、高容量で、高周波数性能が良好、かつ、高耐電圧で、しかも廉価な無極性コンデンサを提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記の目的を達成すべくなされたもので、その要旨は、表面に細孔を有する金属箔または金属棒を一方の電極とし、該細孔内面および表面に拾って設けたペロブスカイト型化合物層を誘電体層とし、該誘電体層上に設けた半導体層を他方の電極とするコンデンサ、および焼結金属を一方の電極とし、該焼結金属の空間部内面および表面に拾って設けたペロブスカイト型化合物層を誘電体層とし、該誘電体層上に設けた半導体層を他方の電極とするコンデンサにある。

(発明の具体的構成および作用)

以下本発明を詳細に説明する。

第1図は金属箔を用いた本発明に係るコンデン

サの一実施例を示す縦断面図で、図中符号1は両面に多数の細孔2…が設けられた金属箔である。この金属箔1の細孔を有する面には、細孔2の内面および金属箔表面に拾ってペロブスカイト型化合物層3が誘電体層として設けられ、これらペロブスカイト型化合物層3の表面には、半導体層4が設けられて本発明のコンデンサが構成されている。また上記4の表面には、導電体層5が取付けられ、全体が封口樹脂6によって封口されるとともに、上記金属箔および導電体層にはリード端子7、7が取付けられ上記封口樹脂により引出されて、コンデンサ製品が形成される。

本発明に使用される金属は箔、棒、焼結体等を形成できる金属、或は合金であればよい。例えばアルミニウム、鉄、ニッケル、タンタル、銅、ニオブ、錫、亜鉛、鉛等があげられるが必ずしもこれらに限定されるものではない。

このような金属に、表面積を大にする目的で細孔もしくは空間部を形成する方法は、金属箔、金属棒の場合、例えばエッチングによって、また、

金属焼結体の場合には、焼結すること自体によって形成することができる。エッチングの方法、焼結圧力、温度等によって細孔の大きさ、深さ、空間部の容量を変化させることができ、このような細孔または空間部の内面および金属表面に拾って後述するペロブスカイト型化合物層が形成される。

エッチングの方法としては、例えばアルミニウムの場合、電解コンデンサ業界で一般に行なわれている直流印加或は交流印加の電解エッチング方法等が挙げられる。

本発明において使用されるペロブスカイト型化合物としては、例えば、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MgTiO_3 、 BaSnO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 CaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 等が挙げられるが必ずしもこれらに限定されるものではない。これらのペロブスカイト型化合物は2種以上使用してもよい。

このようなペロブスカイト型化合物を金属の細孔あるいは空間部へ導入する方法は、例えば、金属の細孔あるいは空間部を有する金属面でペロブスカイト型化合物を生成させる方法等が挙げられ、ペロブスカイト型化合物は、金属の表面および細孔、また空間部内面に付着し、誘電体層として作用する。この場合、ペロブスカイト型化合物が金属の細孔あるいは空間部を塞がないように導入するには、導入条件、あるいは細孔の径等を考慮することが必要であり、予備実験によって条件等が決定される。

また、金属の細孔あるいは空間部へ導入したペロブスカイト型化合物を焼結して使用してもよく、その場合、金属は焼結温度以上の融点をもつものを選択し、還元性雰囲気中で焼結することが必要である。

本発明において誘電体層上に形成される半導体層としては、例えば、二酸化マンガング、 TCNQ 層のような有機半導体層または、二酸化鉛層等が挙げられる。このうち、電導度がよく、廉価と

特開昭63-34917(3)

。いことから二硫化鉛が好ましい。半導体槽を金属表面および細孔あるいは空洞部の誘電体層上へ設ける方法は、半導体を融解して導入する方法、半導体を誘電体層上で作製する方法等が挙げられる。このうち、半導体を誘電体層上で作製する方法が好ましく、とりわけ、本発明者等が先に提案した半導体を化学的析出法で生成させる方法（特願昭60-193185号）が好ましい。

さらに、半導体層上に電気的接触をよくするために、導電体層を設けてもよい。導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルム形成等により設けることができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミニウムペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合して設けしてもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。

のメタノール溶液にブチルチタネート1モル/lのメタノール溶液を加えた溶液に1時間浸漬し、 $BaTiO_3$ からなる誘電体層をアルミニウム箔の細孔内面および金属表面に形成し、未反応物をメタノールで充分洗浄した後減圧乾燥した。次に、酢酸鉛三水合物2モル/lの水溶液と過硫酸アンモニウム4モル/lの水溶液の混合液に誘電体が形成されたアルミニウム箔を浸漬し、80℃で30分反応させ、生成した二硫化鉛からなる半導体層を水で充分洗浄した後100℃で減圧乾燥した。次いで導電体として銀ペーストを塗布し、端子リード線を取り出した後、樹脂封口してコンデンサを作製した。

実施例2

実施例1で水酸化バリウムの代わりに水酸化ストロンチウムを使用した他は実施例1と同様にしてコンデンサを作製した。

実施例3

タンタル粉末の焼結体を用いた他は実施例1と同様な操作を行いコンデンサを作製した。

メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミニウムメッキ等があげられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等があげられる。

以上のように、構成される本発明のコンデンサは例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属製の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

(実施例)

以下実施例、比較例を示して本発明を説明する。なお、実施例、比較例のコンデンサの特性値を第1表に一括して示した。

実施例1

端子をかしめ付けしたリード線を接続した長さ2cm、幅1cm、厚さ90μmのアルミニウム箔を陽極とし、直流により箔の表面を電気化学的にエッチング処理し、孔径2.5μm、深さ30μmの細孔を全面に有するアルミニウム箔を得た。このアルミニウム箔を水酸化ナトリウム1モル/l

比較例1

実施例1と同様なアルミニウム箔をホウ酸とホウ酸アンモニウムの水溶液中で電気化学的に処理してアルミナ誘電体層を形成した。さらにアルミナ誘電体層を形成しないアルミニウム箔を陰極とし、エチレングリコール-アジピン酸アンモニウム系の電解液を含ませたセパレーターをはさんで樹脂封口し、電解コンデンサを作製した。

上記、実施例、比較例によってつくったコンデンサの特性値を第1表に示す。

第 1 表

		容量 (μF)	tan δ (%)	ESR (Ω)	耐電圧 (V)
実施例	1	1.2	0.7	0.02	30
	2	1.3	0.6	0.02	30
	3	1.0	0.7	0.02	30
比較例	1	0.4	1.9	16	120

但し、 $\tan\delta$ は、120Hzでの測定値

ESRは、100KHzでの測定値

である。

(発明の効果)

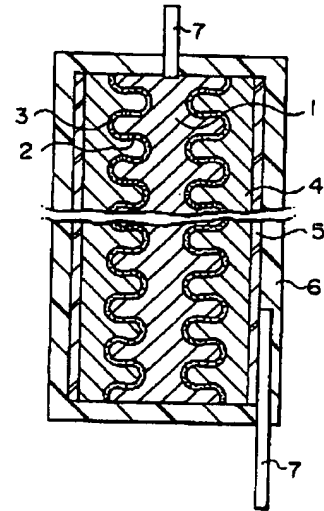
以上述べたように、本発明のコンデンサは、セラミックコンデンサより、同体積で容量が大きくまた厚面であり、電解コンデンサより高周波特性がよく、また固体電解コンデンサより高耐圧であり、しかも極性がないため利用価値が高い等の多くの長所を有する。

1. 図面の簡単な説明

第1図は、金網筋を用いた本発明に係るコンデンサの一実施例を示す縦断面図である。

- | | |
|--------------------------|-------------|
| 1 …… 金属箔、 | 2 …… 細孔、 |
| 3 …… ペロブスカイト型化合物層(誘電体層)、 | |
| 4 …… 半導体層、 | 5 …… 導電体層、 |
| 6 …… 封口樹脂、 | 7 …… リード端子。 |

第1図



出願人 昭和電工株式会社